

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/602

C08F 4/622 C08F 4/642

C08F 4/68 C08G 85/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02819854.9

[43] 公开日 2005 年 1 月 12 日

[11] 公开号 CN 1564830A

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02819854.9

[30] 优先权

[32] 2001.9.11 [33] US [31] 60/318,805

[86] 国际申请 PCT/US2002/021513 2002.7.9

[87] 国际公布 WO2003/022890 英 2003.3.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.7

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 R·I·敏克 T·E·诺林

K·G·舒尔兹克 K·达克森

S·D·施勒根比尔格

P·P·施罗德卡

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 5 页 说明书 21 页 附图 2 页

[54] 发明名称 制备聚烯烃的方法

[57] 摘要

本发明公开了用于制备具有目标性能, 如流动指数、熔体流量比或高或低分子量组分的重量分数的宽或双峰分子量分布聚烯烃的方法。该方法使用含有金属茂组分和非金属茂组分的双金属催化剂, 以及金属茂和非金属茂部分的活性通过调节有机铝和改性甲基铝氧烷助催化剂的比率来控制。当形成聚烯烃时, 该方法可以实时监控和调节聚烯烃性能。

ISSN 1000-8427 4

1、聚烯烃的生产方法，该方法包括：

(a) 将催化剂前体和助催化剂合并，该催化剂前体包括含有过渡金属的非金属茂化合物和金属茂化合物的双金属催化剂前体，以及助催化剂包括有机铝组分和改性甲基铝氧烷组分，以获得活化催化剂；

(b) 让该活化催化剂与烯烃单体在聚合条件下接触，以形成聚烯烃；

(c) 测定聚烯烃的至少一种产物参数；和

(d) 通过比较该产物参数与目标产物参数来改变有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率。

2、权利要求1的方法，其中该至少一种产物参数包括熔体流动速率，以及目标产物参数包括目标熔体流动速率。

3、权利要求2的方法，其中熔体流动速率是流动指数 $I_{21.6}$ 。

4、权利要求2的方法，其中根据产物参数改变有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率包括比较该熔体流动速率与目标熔体流动速率。

5、权利要求2的方法，其中根据产物参数改变有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率包括以下的至少一种：

(d1) 如果该熔体流动速率低于目标熔体流动速率，增加有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率；和

(d2) 如果该熔体流动速率高于目标熔体流动速率，降低有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率。

6、权利要求1的方法，其中聚烯烃包括相对高分子量聚合物组分和相对低分子量聚合物组分，该至少一种产物参数包括高分子量聚合物组分的重量分数，以及目标产物参数包括高分子量聚合物组分的目标重量分数。

7、权利要求6的方法，其中根据产物参数改变有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率包括如果高分子量组分的重量分数高于目标重量分数，增加有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率，或如果高分子量组分的重量分数低于目标重量分数，降低有机铝组分与改进甲基铝氧烷组

分的比率。

8、权利要求1的方法，其中接触、测定和改变各自进行至少两次。

9、权利要求1的方法，其中有机铝组分包括至少一种三烷基铝化合物。

10、权利要求9的方法，其中三烷基铝化合物包括三甲基铝，三乙基铝，三丙基铝，三丁基铝，三异丁基铝，三己基铝和三辛基铝中的至少一种。

11、权利要求1的方法，其中在有机铝组分中的铝与在改性甲基铝氧烷组分中的铝的摩尔比为0.1-50。

12、权利要求1的方法，其中双金属催化剂前体包括含有钛、锆、铪、钒、铌和钽中的至少一种的非金属茂组分，以及含有钛、锆和铪中的至少一种的至少一种金属茂的金属茂组分。

13、权利要求12的方法，其中双金属催化剂前体包括含有钛和钒的至少一种的非金属茂组分，以及含有至少一种锆的金属茂的金属茂组分。

14、权利要求1的方法，其中烯烃单体包括至少80wt%乙烯。

15、权利要求14的方法，其中烯烃单体进一步包括至少一种C₃-C₁₀ α-烯烃单体。

16、权利要求1的方法，其中该至少一种产物参数进一步包括熔体流量比，和目标产物参数进一步包括目标熔体流量比。

17、权利要求16的方法，其中熔体流量比是I_{21.6}/I_{2.16}。

18、生产具有目标熔体流动速率的聚烯烃的方法，该方法包括：

(a) 将催化剂前体和助催化剂合并，该催化剂前体包括含有过渡金属的非金属茂化合物和金属茂化合物的双金属催化剂前体，以及助催化剂包括有机铝组分和改性甲基铝氧烷组分，以获得活化催化剂；

(b) 让该活化催化剂与烯烃单体在聚合条件下接触，以形成聚烯烃；

(c) 测定聚烯烃的熔体流动速率；和

(d) 如果该熔体流动速率低于目标熔体流动速率，增加有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率，或者如果该熔体流动速率高于目标熔体流动速率，降低有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率。

19、权利要求 18 的方法，其中熔体流动速率是流动指数 $I_{21.6}$ 。

20、权利要求 18 的方法，其中接触、测定和改变各自进行至少两次。

21、权利要求 18 的方法，其中有机铝组分包括至少一种三烷基铝化合物。

22、权利要求 21 的方法，其中三烷基铝化合物包括三甲基铝，三乙基铝，三丙基铝，三丁基铝，三异丁基铝，三己基铝和三辛基铝中的至少一种。

23、权利要求 18 的方法，其中双金属催化剂前体包括含有钛、锆、铪、钒、铌和钽中的至少一种的非金属茂组分，以及含有钛、锆和铪中的至少一种的至少一种金属茂的金属茂组分。

24、权利要求 23 的方法，其中双金属催化剂前体包括含有钛和钒的至少一种的非金属茂组分，以及含有至少一种锆的金属茂的金属茂组分。

25、权利要求 18 的方法，其中烯烃单体包括至少 80wt% 乙烯。

26、权利要求 18 的方法，其中烯烃单体进一步包括至少一种 $C_3 - C_{10}$ α -烯烃单体。

27、生产包括相对高分子量聚合物组分和相对低分子量聚合物组分且具有目标重量分数的高和低分子量聚合物组分的聚烯烃的方法，该方法包括：

(a) 将催化剂前体和助催化剂合并，该催化剂前体包括含有过渡金属的非金属茂化合物和金属茂化合物的双金属催化剂前体，以及助催化剂包括有机铝组分和改性甲基铝氧烷组分，以获得活化催化剂；

(b) 让该活化催化剂与烯烃单体在聚合条件下接触，以形成聚烯烃；

(c) 测定高分子量聚合物组分和低分子量聚合物组分的至少一种的重量分数；和

(d) 改变有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率，如果高分子量组分的重量分数高于目标重量分数，通过增加有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率，或者如果高分子量组分的重量分数低于目标重量分数，通过降低有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率。

28、权利要求 27 的方法，其中接触、测定和改变各自进行至少两次。

29、权利要求 27 的方法，其中有机铝组分包括至少一种三烷基铝化合物。

30、权利要求 29 的方法，其中三烷基铝化合物包括三甲基铝，三乙基铝，三丙基铝，三丁基铝，三异丁基铝，三己基铝和三辛基铝中的至少一种。

31、权利要求 27 的方法，其中双金属催化剂前体包括含有钛、锆、铪、钒、铌和钽中的至少一种的非金属茂组分，以及含有钛、锆和铪中的至少一种的至少一种金属茂的金属茂组分。

32、权利要求 31 的方法，其中双金属催化剂前体包括含有钛和钒的至少一种的非金属茂组分，以及含有至少一种锆的金属茂的金属茂组分。

33、权利要求 27 的方法，其中烯烃单体包括至少 80wt% 乙烯。

34、权利要求 27 的方法，其中烯烃单体进一步包括至少一种 $C_3 - C_{10}$ α -烯烃单体。

35、生产具有目标熔体流动速率的聚乙烯共聚物的方法，该方法包括：

(a) 合并 (i) 和 (ii)，以获得活化催化剂：

(i) 包括以下 (A) 和 (B) 的双金属催化剂前体：

(A) 钛和钒的至少一种的非金属茂化合物和

(B) 锆的金属茂化合物，和

(ii) 包括以下 (A) 和 (B) 的助催化剂：

(A) 选自三甲基铝，三乙基铝，三丙基铝，三丁基铝，三异丁基铝，三己基铝和三辛基铝中的有机铝化合物和

(B) 改性甲基铝氧烷；

(b) 让该活化催化剂与单体在聚合条件下接触，以形成聚乙烯，单体包括 80-99 wt% 乙烯和 1-20 wt% 的至少一种 $C_3 - C_{10}$ α -烯烃；

(c) 测定聚烯烃的熔体流动速率；和

(d) 如果该熔体流动速率低于目标熔体流动速率，增加有机铝与改性甲基铝氧烷的比率，或者如果该熔体流动速率高于目标熔体流动速率，降低有机铝与改性甲基铝氧烷的比率。

36、生产包括高分子量聚合物组分和低分子量聚合物组分且具有目标

重量分数的高和低分子量聚合物组分的聚烯烃的方法，该方法包括：

(a) 合并(i)和(ii)，以获得活化催化剂：

(i) 包括以下(A)和(B)的双金属催化剂前体：

(A) 钛和钒的至少一种的非金属茂化合物和

(B) 锆的金属茂化合物，和

(ii) 包括以下(A)和(B)的助催化剂：

(A) 选自三甲基铝，三乙基铝，三丙基铝，三丁基铝，三异丁基铝，三己基铝和三辛基铝中的有机铝化合物和

(B) 改性甲基铝氧烷；

(b) 让该活化催化剂与单体在聚合条件下接触，以形成聚乙烯，单体包括80-99 wt% 乙烯和1-20 wt% 的至少一种 C_3-C_{10} α -烯烃；

(c) 测定高分子量聚合物组分的重量分数；和

(d) 改变有机铝与改性甲基铝氧烷的比率，如果高分子量组分的重量分数高于目标重量分数，通过增加有机铝与改性甲基铝氧烷的比率，或者如果高分子量组分的重量分数低于目标重量分数，通过降低有机铝与改性甲基铝氧烷的比率。

制备聚烯烃的方法

本发明的领域

[0001] 本发明涉及聚烯烃的生产方法。更具体地说，本发明涉及生产具有宽或双峰分子量分布的聚烯烃的方法，以及控制这些聚烯烃的高和低分子量聚合物组分的相对量的方法。

背景技术

[0002] 具有宽分子量分布“MWD”的聚乙烯均聚物和高聚物（共聚物，三元共聚物等）能够在需要高强度且具有低熔体粘度的聚合物的应用中使用。在宽 MWD 聚合物中的高分子量级分提供了强度，以及低分子量级分提供了低熔体粘度。

[0003] 聚合物分子量分布的一个衡量标准是熔体流量比（“MFR”），它是既定聚合物的流动指数（ $I_{21.6}$ ）与流动指数（ $I_{1.6}$ ）的比率，MFR 值据信是聚合物的分子量分布的指征：MFR 值越高，分子量分布越宽。具有相对低的 MFR 值（例如低于大约 50）的聚合物具有相对窄的分子量分布。相对高的 MFR 值（例如超过大约 50）通常是相对宽的分子量分布的指示。

[0004] MWD 和 MFR 能够用于表征聚合物，例如聚烯烃，如经常用于薄膜，吹塑和用于制备例如瓶或包装材料的其它应用的线性低密度聚乙烯（“LLDPE”）和高密度聚乙烯（“HDPE”）。一般，希望拥有具有宽 MWD 的 LLDPE 和 HDPE，以便例如在薄膜成形工艺过程中具有良好加工性能。另外，具有宽 MWD 的 HDPE（例如密度为大约 0.940-0.965 g/cm³）在吹塑应用中具有良好的加工性能。

[0005] 在吹塑和薄膜应用中，例如能够使用这种聚乙烯来制造瓶，塑料袋和管材。

[0006] 已知有生产宽 MWD 聚乙烯的几种方法。一些方法使用固有生产具有宽 MWD 的聚烯烃的催化剂，一般铬型催化剂。因为这些催化剂生产

具有宽 MWD 的聚烯烃，所以聚乙烯生产能够在单一反应器中进行。

[0007] 生产宽 MWD 聚乙烯的另一种方法使用串联反应器：按序连接的两个或多个反应器。串联反应器一般使用生产具有窄 MWD 的聚烯烃的催化剂，如以钛或钒为基础的催化剂操作。串联系统中的各反应器一般在不同的反应条件下操作，例如具有不同量的链转移剂，获得了具有宽 MWD 的聚烯烃，它可以是多峰型的，例如双峰型。使用多个反应器，然而，增加了聚合物的生产成本。此外，所生产的各重量级分可能在最终产物中没有充分被掺合，这能够导致具有低劣熔体和/或加工特性的产物，如产物中的凝胶。

[0008] 生产宽 MWD 聚乙烯的另一种方法使用双金属催化剂。U. S. 专利 No. 6, 001, 766 列举了这些方法，它的公开内容在本文全面引入作参考。该'766 专利的催化剂包括两种过渡金属化合物：过渡金属的环戊二烯基配合物，以及过渡金属的非金属茂衍生物。在'766 专利中，催化剂前体用包括有机铝化合物如三烷基铝和改性铝氧烷 (MMAO) 的组合的助催化剂活化。虽然该专利披露，双金属催化剂的不同组分具有不同的氢响应，因此导致了宽 MWD，但该专利没有公开或提出在聚合物生产过程中控制 MWD 的方法。

[0009] 无论使用什么方法来生产宽 MWD 聚乙烯，希望所生产的聚合物满足目标技术参数。因此，除了其它技术参数以外，重要的是，聚乙烯具有在目标范围内的 MWD。然而，因为多种原因而难以预测和/或控制 MWD。

[0010] 在聚乙烯生产过程中，有几种方法已知用于控制高和低分子量聚合物组分的重量分数，它们进而影响了聚乙烯的 MWD。当使用双金属催化剂在单一反应器中制备宽 MWD 聚乙烯时，例如可以使用金属加载 (metal-loading) 方法。在金属加载方法中，通过仔细控制催化剂中的各金属组分的比率来调节重量分数。金属加载方法的困难是，从来没有两批催化剂是相同的，以及聚合方法包括除了催化剂金属比率以外的许多操作参数。还有，在聚合反应过程中进入反应器的进料中的杂质可以不同地影响两种金属的效力。因此，即使可以完美地控制金属的比率，这

也不能确保充分控制聚合物的重量分数。

[0011] U.S. 专利 No. 5, 525, 678 (它的公开内容全面引入供参考) 披露了用于控制宽 MWD 聚乙烯的重量分数的另一种方法, 包括以改变高分子量 (HMW) 和低分子量 (LMW) 聚合物组分的重量分数所需的用量将水和/或二氧化碳加入聚合反应器。该方法优选用双金属催化剂在单一聚合反应器内进行。其它背景参考文献包括 WO 99/33563, U.S. 专利 No. 5, 739, 226, 以及 M. L. Britto 等人, “使用在己烷中的 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 乙烯和 1-己烯的共聚”, POLYMER 42 6355-6361 (2001)。

[0012] 对于控制聚烯烃的 MFR, HMW 和 LMW 组分的重量分数和其它产物参数的方法仍然存在着需求。这些方法优选可以容易控制, 从而有利于生产满足目标技术参数的聚烯烃。

本发明的概述

[0013] 已经令人惊奇地发现, 通过结合使用包括有机铝组分和另一助催化剂组分的混合物的助催化剂, 用包括金属茂组分和非金属茂组分的双金属催化剂前体, 能够调节金属茂和非金属茂组分的相对催化剂效力。这是令人惊奇的结果, 因为还不知道有机铝助催化剂, 例如三烷基铝助催化剂如三甲基铝可以任意明显程度活化金属茂催化剂前体 (例如锆金属茂催化剂前体)。

[0014] 本发明涉及生产具有目标重量分数的 HMW 和 LMW 聚合物组分的聚烯烃的方法。本发明还涉及用于改变聚合条件以调节所生产的聚烯烃的 HMW 和 LMW 聚合物组分的重量分数的方法。

[0015] 在一个方面, 本发明提供了生产聚烯烃的方法, 该方法包括: (a) 将催化剂前体和助催化剂合并, 该催化剂前体包括含有过渡金属的非金属茂化合物和金属茂化合物的双金属催化剂前体, 以及助催化剂包括有机铝和改性甲基铝氧烷组分, 以获得活化催化剂; (b) 通过让该活化催化剂与烯烃在聚合条件下接触来制备聚烯烃; (c) 测定所生产的聚烯烃的至少一种产物参数; 和 (d) 根据在 (c) 中测定的该至少一种产物参数的值, 来改变有机铝与改性甲基铝氧烷组分的比率。

[0016]在另一个方面，本发明提供了通过上述方法生产的聚烯烃。

[0017] 虽然能够使用任何有用的产物参数，但在一些实施方案中，产物参数包括聚烯烃的熔体流动速率（如流动指数 $I_{21.6}$ ，以下将详细描述）；聚烯烃的重量分数，例如高分子量聚合物重量分数；和聚烯烃的熔体流量比（MFR，如 $I_{21.6}/I_{2.16}$ ）中的至少一种。聚烯烃的熔体流动速率和 HMW 聚合物组分的重量分数是相关的，因为高流动指数指示低重量分数的 HMW 聚合物组分。

[0018]当产物参数包括熔体流动速率，如流动指数时，在某些实施方案中，根据产物参数改变有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率包括比较聚烯烃的熔体流动速率与目标熔体流动速率。当产物参数包括高分子量聚合物级分或低分子量聚合物级分的重量分数时，在某些实施方案中，根据产物参数改变有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率包括比较该重量分数与目标重量分数。当产物参数包括熔体流量比（MFR）时，在某些实施方案中，根据产物参数改变有机铝与改性甲基铝氧烷组分的比率包括比较聚烯烃的熔体流量比与目标熔体流量比。

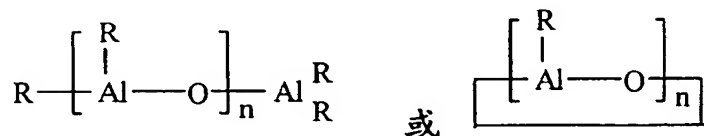
[0019]当产物参数包括熔体流动速率，如流动指数 $I_{21.6}$ 时：在一些实施方案中，根据产物参数改变有机铝与改性甲基铝氧烷组分的比率包括以下的至少一种：(i) 增加有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率，如果聚烯烃的熔体流动速率低于目标最大熔体流动速率；和(ii)降低有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率，如果聚烯烃的熔体流动速率高于目标最小熔体流动速率。增加有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率降低了 HMW 组分的分数，以及降低有机铝组分与改性甲基铝氧烷组分的比率增加了 HMW 组分的分数。

[0020]将制备、测定和改变步骤各自进行至少一次，或者至少两次。

[0021] 适合的有机铝化合物包括三烷基铝，如三甲基铝，三乙基铝，三丙基铝，三丁基铝，三异丁基铝，三己基铝和三辛基铝，以及它们的混合物。

[0022] 在一些实施方案中的改性甲基铝氧烷（MMAO）包括在 4-10 个碳原子的链烷烃中可溶的至少一种改性甲基铝氧烷。MMAO，如商购 MMAO

据信具有几种结构形式，通常作为几种相关化合物的混合物提供。不希望受理论的制约，据信 MMAO 的两种形式能够用下式来表示：



其中左侧结构式表示线性 MMAO，以及右侧结构式表示环状 MMAO；n 是 3-100；以及 R 基团优选包括除了甲基以外的至少 3mol% 的烷基，链烯基，或炔基。

[0023] 在一些实施方案中，在以上部分 (a) (参看段落 0016) 中的有机铝与改性甲基铝氧烷的摩尔比为 0.1-50。

[0024] 双金属催化剂前体包括含有钛、锆、钪、钒、铌和钽的至少一种的非金属茂组分。

[0025] 在一些实施方案中，双金属催化剂前体包括含有钛、锆、或钪的至少一种金属茂化合物的金属茂组分。具体化合物的实例包括二氯·双(环戊二烯基)合锆，二氯·双(正丁基环戊二烯基)合锆，二氯·双(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆，二氯·双(五甲基环戊二烯基)合锆，二氯·双(茚基)合锆，二氯·双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)合锆，和三氯·环戊二烯基合锆。

[0026] 在一些实施方案中，烯烃包括至少 80wt% 乙烯衍生的单元，剩余部分是 α -烯烃衍生的单元，如 C_3 - C_{10} α -烯烃单元。

附图简述

[0027] 图 1、2 和 3 是分别在实施例 4、5 和 6 中制备的聚合物的凝胶渗透色谱法 (“GPC”) 色层谱，举例说明了有机铝:MMAO 的摩尔比对由根据实施例 2 制备的催化剂前体制备的聚乙烯 MWD 的效应。

[0028] 图 4 和 5 是分别是在实施例 7 和 8 中制备的聚合物的 GPC 色层谱，举例说明了有机铝:MMAO 的摩尔比对由根据实施例 3 制备的催化剂前体制备的聚乙烯 MWD 的效应。

详细描述

[0029] 这里给出的细节作为例子, 仅用来示例性论述本发明的各种实施方案和为了提供据认为是本发明的原理和概念方面的最有效和便于理解的描述而给出。在这一点上, 没有试图给出比基本理解本发明所必需的更详细的本发明的细节, 结合附图的描述使本领域的那些技术人员了解本发明的几种形式在实践中怎样实施。除非另有规定, 在本申请中的所有百分率测量值以 100% 的既定样品重量为基准按重量测定。因此, 例如, 30% 表示每 100 重量份的样品中的 30 重量份。

[0030] 除非另有规定, 所提到的化合物或组分包括化合物或组分本身, 以及与其它化合物或组分的结合, 如化合物的混合物。

[0031] 此外, 用量, 浓度, 或其它值或参数作为一系列上限值和下限值给出时, 这应该理解为特定地公开了由任意一对上限值和下限值形成的所有范围, 不管范围是否单独公开。

[0032] 在一个方面, 本发明涉及获取聚合物, 如以聚乙烯为例的聚烯烃的方法。在本发明的方法中, 聚合物通过让烯烃单体, 如乙烯 (可能与其它单体一起) 与在聚合条件下用包括改性甲基铝氧烷 (MMAO) 化合物和有机铝化合物的助催化剂活化的催化剂前体接触来生产。如下所述, 所要形成的聚合物的至少一种工艺参数通过在聚合方法过程中调节 MMAO 与有机铝组分的摩尔比来控制。已经令人惊奇地发现, 通过根据各助催化剂组分的铝含量调节助催化剂的 MMAO 与有机铝组分的摩尔比, 可以调节 HMW 与 LMW 聚合物级分的相对比例, 以及聚合物的熔体流动性能。

[0033] 在另一个方面, 本发明涉及适合用于本发明的方法的用于生产聚烯烃的催化剂。该催化剂包括用助催化剂活化的双金属催化剂前体, 如包括金属茂和非金属茂组分的催化剂前体。在应用中, 非金属茂组分获得了具有相对高的平均分子量 (HMW) 的聚合物, 以及金属茂组分获得了具有相对低的平均分子量 (LMW) 的聚合物。本发明的催化剂因此生产出了具有可归属于 HMW 和 LMW 聚合物级分的宽或双峰分子量分布的聚合物。

[0034] 催化剂前体的活化通过让催化剂前体与能够活化双金属催化剂前体的两种组分的助催化剂接触来完成。在一些实施方案中，助催化剂包括有机铝和 MMAO 组分。当助催化剂包括有机铝和 MMAO 组分时，助催化剂组分能够以任意次序添加，即同时，首先添加有机铝组分，或首先添加 MMAO 组分。添加的次序和时间选择不是重要的，只要有机铝和 MMAO 组分二者与催化剂（或它的前体）一起存在于聚合条件下。

[0035] 当所要生产的聚合物是聚乙烯时，催化剂前体与助催化剂和乙烯（和任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体）在聚合条件下接触，以获得聚合物。然而，在聚合方法完成之前，测定聚合物的至少一种工艺参数，如通过测试从反应容器排出的聚合物的样品。根据测定的一种或多种工艺参数值，改变有机铝组分与 MMAO 组分的比率，以及然后让聚合反应继续。如果需要，能够进行测定至少一种工艺参数和改变助催化剂比率的一次或多次另外的重复。

[0036] 如上所述，使用本发明的催化剂组合物和方法制备的聚合物显示了宽或双峰分子量分布（MWD）。可以使用指示聚合物的可控特性的任何工艺参数。在一些实施方案中，该工艺参数是聚合物的 HMW 或 LMW 级分，或聚合物 MWD 的指标（虽然未必是它们的直接衡量标准）。

[0037] 熔体流量比（MFR）是分子量分布的间接衡量标准。术语“MFR”一般是指比率 $I_{21.6}/I_{2.16}$ ，其中 $I_{21.6}$ 是根据 ASTM D-1238，条件 F 测定的聚合物的“流动指数”或熔体流动速率，以及 $I_{2.16}$ 是根据 ASTM D-1238，条件 E 测定的聚合物的“熔体指数”或熔体流动速率。两种指数的比率，MFR 能够是分子量分布宽度的指示，较大的 MFR 值常常指示更宽的 MWD。

[0038] 虽然 MFR ($I_{21.6}/I_{2.16}$) 的以上定义是最常用的，但“MFR”通常能够用来表示在较高负荷（分子）与较低负荷（分母）下测定的熔体流动速率的比率。MFR 在本文中使用在 21.6 kg ($I_{21.6}$ ，流动指数) 和 2.16 kg ($I_{2.16}$ ，流动指数) 的负荷下测定的特定熔体流动速率来论述；然而，应该理解，如果需要能够使用熔体流动速率的其它比率。

[0039] 重均分子量 Mw 和数均分子量 Mn 能够使用凝胶渗透色谱法（GPC），还称为尺寸排阻色谱法（SEC）来测定。该技术利用含有填充了

多孔珠粒的柱子的仪器、洗脱溶剂和检测器，以便分离不同尺寸的聚合物分子。在典型测量中，所使用的 GPC 仪器是装有在 145℃ 下操作的 ultrastyro 凝胶柱子的 Waters 色谱仪。所用洗脱溶剂是三氯苯。柱子使用精确已知的分子量的十六种聚苯乙烯标准来校准。由这些标准获得的聚苯乙烯保留体积与测试的聚合物的保留体积的相互关联获得了聚合物分子量。平均分子量 M 能够由以下表达式计算：

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

其中 N_i 是具有分子量 M_i 的分子的数目。当 $n=0$ 时， M 是数均分子量 M_n 。当 $n=1$ 时， M 是重均分子量 M_w 。当 $n=2$ 时， M 是 Z-均分子量 M_z 。所需的 MWD 函数（例如 M_w/M_n 或 M_z/M_w ）是相应 M 值的比率。 M 和 MWD 的测定在本领域中是众所周知的，并且例如在 Slade, P. E. 编辑, Polymer Molecular Weights Part II, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368; Rodriguez, F., Principles of Polymer Systems 第 3 版, Hemisphere Pub. Corp., NY, (1989) 155-160; U. S. 专利 No. 4,540,753; Verstrate 等, Macromolecules, vol. 21, (1988) 3360; 以及本文引用的参考文献中有更详细的论述。

[0040] 相对高分子量聚合物组分的重量分数能够通过计算由凝胶渗透色谱法（“GPC”）色层谱获得的在 HMW 部分下的面积来测定，以在整个 GPC 色层谱下的面积为基准（同样参见美国专利 No. 5,539,076，并在此引入作参考）。该重量分数以高和低分子量聚合物组分的总和为基础，使得：

$$X_{HMW} = 1 - X_{LMW}$$

其中 X_{HMW} 和 X_{LMW} 分别是高和低分子量聚合物组分的重量分数。因此，应该理解的是，测定 X_{HMW} 自动测定了 X_{LMW} ，反之亦然，以及比较测定的 X_{HMW} 与目标 X_{HMW} 也必然地比较了 $1 - X_{HMW}$ （即 X_{LMW} ）与 $1 -$ 目标 X_{HMW} 。

[0041] 一般，熔体流动速率如流动指数 ($I_{21.6}$) 是方便的工艺参数，因

为熔体流动速率的测定是容易和快速的。GPC 虽然在本发明中也有用，但一般是不优选的，因为 GPC 测定要花费相对多的时间，有一定难度且费用高。

[0042]作为本发明的方法的示例，设想，对于特定应用，选择目标流动指数 $I_{21.6}$ 。选择催化剂前体（下文将详细论述）。在气相聚合条件下，催化剂前体被活化并且与单体接触（不必要按该次序），以开始聚合。在使聚合进行大约一个床周转之后，从反应器中排出大约 100g 的聚合物样品，再测定聚合物的流动指数。如果测定的流动指数高于目标值，那么希望减少 LMW 聚合物组分的重量分数。因而，有机铝组分与 MMAO 组分的比率降低，再让反应继续进行。

[0043]另一方面，如果流动指数低于目标值，那么希望增加 LMW 聚合物组分的重量分数。因而，有机铝组分与 MMAO 组分的比率增加，以及让反应继续进行。进行聚合，测定产物参数如流动指数和调节有机铝组分与 MMAO 组分比率的方法能够根据需要重复进行，前提是“实时”控制聚合物参数。

[0044]当使用 MFR 作为产物参数时，MFR 最初随有机铝组分与 MMAO 组分摩尔比的增加而增加（MWD 变宽），但当该比率进一步增加时，MFR 一般达到最大值，然后开始降低。虽然不希望受理论制约，但据信这是因为与非金属茂催化剂组分相比，金属茂催化剂组分的效力增加，最终占支配地位。即使在 MFR 开始降低（在初始增加之后），LMW 聚合物组分的重量分数以及熔体流动速率如流动指数二者将继续增加。因此，在一些实施方案中，MFR 与至少一种其它产物参数，如熔体流动速率或者高或低分子量级分一同用作产物参数。

[0045]本领域的那些技术人员将认识到，有机铝组分与 MMAO 组分的比率能够通过改变任何一种组分或两种组分的量来改变。调节该比率的另一种方法是简单地通过将另外量的任何一种助催化剂组分加入到反应容器内。本领域的技术人员会认识到，该比率能够通过其它方法以及方法的组合来改变。

[0046]催化剂前体能够通过将非金属茂组分，如包括 Ti 的组分，以

及金属茂组分，如包括 Zr 的组分合并，任选添加甲基铝氧烷 (MAO)，任选随后干燥该催化剂前体来制备。适合的催化剂前体包括，但不限于在 U. S. 专利 No. 6, 001, 766 中公开的那些。

[0047] 当非金属茂组分包括钛时，钛组分可以通过任何已知方法来获得，如在 U. S. 专利 No. 6, 001, 766 中所示的钛组分和方法。在一个实施方案中，Ti 组分能够通过让二氧化硅顺序与烷基镁化合物反应，然后与醇反应，再然后与钛化合物反应来获得。

[0048] 制备根据本发明的催化剂前体的载体材料包括固体多孔载体材料，可以包括在 U. S. 专利 No. 4, 173, 547 中公开的载体材料，它的公开内容在本文全面引入作为参照。这些载体材料包括、但不限于金属氧化物，氢氧化物，卤化物或其它金属盐，如硫酸盐，碳酸盐，磷酸盐，硅酸盐，和它们的组合，并且可以是无定形或结晶的。一些适合的载体材料包括二氧化硅，氧化铝和它们的混合物。载体材料颗粒可以具有任意形状，如大致球形，例如喷雾干燥的二氧化硅。

[0049] 载体材料能够是颗粒，它的最佳尺寸能够通过本领域的技术人员来确定。太粗的载体材料可以导致不利的结果，如聚合物粉料的堆密度低。在特定实施方案中，载体材料能够是具有低于 $250\text{ }\mu\text{m}$ ，或低于 $200\text{ }\mu\text{m}$ ，或低于 $80\text{ }\mu\text{m}$ ，的平均直径的颗粒。载体材料粒度的下限只受实际考虑的限制，如生产的成本。典型的载体材料能够是具有大于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ，或大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ ，或大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的平均直径的颗粒。

[0050] 载体材料能够是多孔的，因为多孔性增加了载体材料的表面积，这进而提供了更多的反应位置。比表面积能够根据 British Standards BS 4359, volume 1 (1969) 来测定，它的公开内容在本文全面引入作参照。在一些实施方案中，载体材料的比表面积大于 $3\text{m}^2/\text{g}$ ，或大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，或大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ ，或大于约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。对于载体材料比表面积没有特定上限，但可获得的产物具有一般低于约 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0051] 载体材料的内部孔隙率能够表示为孔体积与材料重量的比率，以及能够通过 BET 技术，如在 Brunauer 等人, Journal of the American Chemical Society, 60, 209-319 (1938) 中所述的技术来测定，它的公

开内容在本文全面引入作参照。在一些实施方案中，载体材料的内部孔隙率大于 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ ，或大于 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ，对于载体材料内部孔隙率没有优选的上限，实际上，它被粒度限制到大约 $5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0052]适合的载体材料的实例包括二氧化硅，如无定形二氧化硅，尤其高表面积无定形二氧化硅。这种载体材料可以从许多来源商购，包括由 the Davison Chemical Division of W. R. Grace and Company 供应的 Davison 952 或 Davison 955 级的二氧化硅 ($300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和 $1.65\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积)，以及 Ineous Silicas 的 ES70 二氧化硅。

[0053]因为在获取本发明的催化剂和催化剂前体中使用的有机金属化合物可以与水反应，所以使用的载体材料一般基本是干的。在形成本发明的催化剂前体之前，例如通过煅烧能够除去物理结合于载体材料的水。

[0054]煅烧载体材料的实例能够是已在高于 100°C ，或高于 150°C ，或高于 200°C 的温度下煅烧的载体材料。为了避免载体材料的烧结，煅烧能够在低于载体材料的烧结温度的温度下进行。载体材料如二氧化硅的煅烧适宜在低于 900°C 或低于 850°C 的温度下进行。

[0055]当制备在本发明中使用的催化剂前体时，能够使用任何有机镁化合物。一些适合的有机镁化合物包括在 U. S. 专利 No. 6, 001, 766 中所示的那些。在本发明中使用的有机镁化合物优选包括至少一种二烷基镁化合物，如式 R^2MgR^3 的化合物，其中 R^2 和 R^3 独立选自脂族或芳族烃类（例如烷基，链烯基，炔基，芳基，或它们的混合物），它可以是直链，支化，或环状的；和其中 $m=2$ 或 1 ，和 $m+n=2$ 。在一些实施方案中， R^2 和 R^3 各自具有 ≥ 2 个碳原子，或 ≥ 4 个碳原子。在一些实施方案中， R^2 和 R^3 各自具有 ≤ 12 个碳原子，或 ≤ 8 个碳原子。二烷基镁化合物的实例包括正丁基乙基镁，二丁基镁，二正己基镁，和正丁基正辛基镁。

[0056]本领域的那些技术人员会认识到，有机镁化合物（以及本文公开的其它化合物）能够是一种以上化学式的混合物。例如，二丁基镁，或 DBM（购自 FMC, Gastonia, NC）据认为包括正丁基镁，仲丁基镁和正辛基镁的混合物。还据认为，购自 Akzo Nobel (Chicago, IL) 的一些有

机镁化合物可以含有一些烷基铝。

[0057]当制备根据本发明的催化剂前体时,可以使用任何醇,通常式 R^1OH 的醇。优选的醇具有能够置换镁原子上的烷基的 R^1O -基团。在催化剂前体合成中引入醇的步骤产生了比不用该步骤制备的催化剂活性更高,需要更少的非金属茂化合物的过渡金属,并且不干扰催化剂中的金属茂组分的性能的催化剂。

[0058] R^1 基团含有至少一个碳原子或至少 2 个碳原子或至少 4 个碳原子。在一些实施方案中, R^1 基团能够含有至多 12 个碳原子或至多 8 个碳原子。适合的醇包括、但不限于甲醇,乙醇,1-丙醇,异丙醇,1-丁醇,异丁醇,正辛醇,十二烷醇,和 4-乙基癸醇。

[0059]过渡金属的非金属茂组分包括 4 族或 5 族过渡金属,如钛和钒的至少一种化合物。适合的非金属茂组分包括在 U. S. 专利 No. 6, 001, 766 中所示的那些。

[0060]当使用钛非金属茂化合物时,钛化合物能够是具有以下经验式的化合物:



其中各 R^1 是独立选择的 $C_1 - C_{10}$ 烷基,链烯基或炔基,它可以是直链、支化,或它们的结合; y 大于或等于 1; 和 $x+y$ = 钛的化合价,即 2、3 或 4。适合的钛化合物包括在 U. S. 专利 No. 6, 001, 766 中所示的那些。

[0061]这些化合物的非限制性实例包括钛卤化物,如四氯化钛,烷氧基钛,其中烷氧基结构部分含有 2-10 个碳原子的烷基,以及它们的混合物。 $TiCl_4$ 能够从许多供应商那里购买,例如 Akzo-Nobel 和 Aldrich。

[0062]为了举例说明,适合的钛组分可以如下制备。将二氧化硅,如在氮气流下在大约 600℃ 下煅烧大约 4 小时的 Davison 级 955 二氧化硅在脂族烃如异戊烷,异己烷,庚烷等中淤浆化。然后在搅拌下将二氧化硅淤浆加热到大约 50-55℃。在大约 50-55℃ 下,有机镁,如二丁基镁 (DBM); 醇,如 1-丁醇,和钛化合物,如 $TiCl_4$ 随后与该淤浆合并。在添加各试剂之后,将混合物搅拌大约 1 小时。最后,在大约 50℃ 下在氮气流下除去液相,以获得自由流动的粉末。

[0063]如在 U. S. 专利 No. 5, 336, 652 (它的公开内容在本文全面引入供参考) 中所解释的那样, 有机镁化合物的量应该能够足够与载体, 所添加的醇, 以及四价钛化合物反应, 以便在载体中引入催化有效量的钛。有机镁的量一般大于 0.2 mmol/g, 或大于 0.4mmol/g, 或大于 0.5mmol/g, 其中有机镁化合物的量作为 (mmol Mg/g 载体材料) 给出。优选有机镁化合物的添加量不超过物理或化学沉积到该载体上的量, 因为在液相中的任何过量的有机镁化合物可以与用于催化剂合成的其它化学品反应和使它们从载体外部沉淀出来。有机镁化合物的量一般低于 3.0mmol/g, 或低于 2.2mmol/g, 或低于 1.5mmol/g。

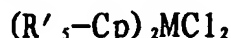
[0064]如果使用太少的醇, 那么归于醇的催化活性受限。因此, 醇的量一般大于 0.5mmol/mmol 有机镁, 或大于 0.8mmol/mmol 有机镁。然而, 太多的醇可以与其它残留未反应的试剂反应。因此, 醇的量一般低于 2.0mmol/mmol 有机镁, 或低于 1.5mmol/mmol 有机镁。

[0065]添加醇之后的反应一般在 25℃以上, 或在 40℃以上, 和在 80℃以下, 或在 70℃以下的温度下进行。

[0066]因为在聚合过程中钛起活性部位的作用, 所以钛化合物的量应该高达获得充分活性水平所需的用量。因此, 钛化合物的量一般高于 0.1mmol/g, 或高于 0.2mmol/g, 或高于 0.3mmol/g, 其中钛化合物的量作为 (mmol Ti/g 载体材料) 给出。另一方面, 钛化合物太多可以是有害的, 因为过量造成浪费, 并且还可以与其它残留未反应试剂反应。而且, 在聚合物中的高水平的 Ti 可以不利影响聚合物性能。因此, 钛化合物的量一般低于 4.5mmol/g, 或低于 2.5mmol/g, 或低于 1.5mmol/g。

[0067]过渡金属的金属茂组分包括 4 族过渡金属的化合物, 如锆、钛和钪, 优选锆的金属茂化合物。适合的金属茂组分包括在 U. S. 专利 No. 6, 001, 766 中所示的那些。

[0068]金属茂化合物可以通过任何已知方法来获得。在一些实施方案中, 金属茂组分通过让三烷基铝与下式的 4 族过渡金属化合物反应来获得:



其中 M 是 4 族过渡金属, Cp 表示环戊二烯基和各 R' 独立是氢或 C₁-C₁₀ 烷基。环戊二烯基可以是未取代 (各 R' 是氢) 或取代的 (至少一个 R' 不是氢)。此外, 该两个 R'-Cp 基团可以独立选择和不一定是彼此相同的。还可以使用金属茂化合物的混合物。三烷基铝化合物包括式 R''₃Al 的化合物, 其中 R'' 是 C₁-C₁₀ 烷基, 如甲基, 乙基, 异丁基, 正辛基等。还可以使用三烷基铝化合物的混合物。

[0069] 本领域的技术人员能够用各种方法获得根据本发明使用的金属茂组分。为了举例说明, Zr 组分可以通过让 (R', -Cp)₂ZrCl₂ 与 R''₃Al 在烃溶剂中在环境温度下反应来制备。

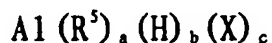
[0070] 在一个实施方案中, 在金属茂组分与非金属茂组分接触之前, 金属茂组分与烷基铝化合物, 如三烷基铝接触, 如在 U. S. 专利 No. 6, 001, 766 中所示。

[0071] 金属茂和非金属茂组分通过任何方法来合并。例如, 金属茂组分的反应产物溶液能够与非金属茂组分的在脂族烃类中的淤浆在 50-55 °C 下合并, 然后将混合物搅拌大约 1 小时。

[0072] 在制备双金属催化剂前体的过程中, 任选溶解在溶剂如甲苯中的 MAO 任选与金属茂和非金属茂组分合并, 再将混合物在 50-55 °C 下搅拌大约 1 小时。MAO 的添加是尤其适合的, 当金属茂组分包括未取代的环戊二烯基 (R 是氢) 时。液相然后可以去除, 例如在氮气流下在大约 50 °C 下, 以获得催化剂前体, 它优选是自由流动的粉末。

[0073] 催化剂前体的活化可以在引入到聚合反应容器之前进行, 或在聚合反应容器中进行。

[0074] 有机铝组分能够包括如在 U. S. 专利 No. 6, 001, 766 中所述的有机铝化合物。特定的助催化剂包括具有经验式的有机铝化合物:



其中 R^s 是如在以下所述的有机基团; X 是卤素; a 是 1-3 的整数; 和 a+b+c=3。R^s 基团是独立选择的烷基或烷氧基, 它可以是直链或支化、饱和或不饱和的。R^s 基团优选含有 ≤ 30 个碳原子, 或 ≤ 10 个碳原子。具有以上经验式的适合化合物的非限制性实例包括三烷基铝化合物, 如三甲

基铝, 三乙基铝, 三丙基铝, 三丁基铝, 三异丁基铝, 三己基铝, 三辛基铝, 二异丁基己基铝, 和异丁基二己基铝; 氢化烷基铝, 如氢化二异丁基铝和氢化二己基铝; 烷基烷氧基有机铝化合物; 和含卤素的有机铝化合物, 如氯化二乙基铝和氯化二异丁基铝。

[0075] 也使用三乙基铝, 但因为 H_2 是三乙基铝的强毒物, 当使用 H_2 作为链转移剂时, 使用三乙基铝是不适合的。

[0076] 可用于本发明的 MMAO(改性甲基铝氧烷)组分包括在 U. S. 专利 No. 6, 001, 766 中公开的 MMAO, 其中它们一般被称为“烷基铝氧烷”或更具体地称为“改性甲基铝氧烷”。在一些实施方案中, MMAO 在大约 4-10 个碳原子的脂族化合物(链烷烃, 链烯烃和炔)中至少部分可溶或可胶态悬浮。改性基团可以包括甲基, 优选包括具有大约 2-8 个碳原子的烷基。还可以使用 MMAO 混合物, 例如包括线性和非线性(例如环状) MMAO 的混合物, 和/或对不同低聚物起主要作用的 MMAO 的混合物。

[0077] MMAO 可以在链烷属溶剂(异戊烷、己烷、庚烷等)中的 $\leq 8\text{wt}\% \text{Al}$ 的浓度商购。这些商品溶液或悬浮液一般是透明的, 但预期浊度不影响性能, 或没有导致将 MMAO 加入反应器中的困难。它预期对于所选择的特定 MMAO 没有任何危险性。

[0078] 在本发明的方法中可以使用任何有效量的助催化剂组分。一般, 有机铝组分与 MMAO 组分的摩尔比为 0.1-50, 或 0.1-30, 以各助催化剂组分的铝含量为基准。

[0079] 本发明的催化剂可以在任何类型的聚合或共聚方法中使用, 包括例如流化床, 淤浆或溶液方法, 如烯烃聚合或共聚反应的方法。

[0080] 在根据本发明的聚合中使用的单体的选择能够由本领域的技术人员根据所要生产的聚烯烃的类型来做出。例如, 聚乙烯可以通过让乙烯任选在一种或多种高级烯烃, 如一种或多种 α -烯烃的存在下聚合来生产。适合的 α -烯烃包括例如 C_3 - C_{10} α -烯烃, 如丙烯, 1-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。还可以使用 α -烯烃的混合物。

[0081] 氢能够在用催化剂的聚合反应和本发明的方法中用作链转移剂。其它反应条件是相同的, 较大量的氢降低了聚合物的平均分子量。

氢与单体的比率根据所需的聚合物的平均分子量来改变,对于各特定应用,能够由本领域的技术人员来决定。当所需的聚合物是聚乙烯或乙烯共聚物时,氢的量一般是 0-2.0mol 的氢/mol 的乙烯。

[0082] 聚合温度和时间能够由本领域的技术人员根据许多因素,如聚合方法的类型和所要制备的聚合物的类型来测定。

[0083] 聚合温度应该足够高,以获得可接收的聚合速率。一般,聚合温度高于 30℃,或高于 75℃。另一方面,聚合温度不应高得引起催化剂或聚合物的降解。具体地说,对于流化床方法,反应温度不致于高得引起聚合物颗粒烧结。一般,聚合温度低于 300℃,或低于 115℃,或低于 105℃。

[0084] 众所周知,聚合物如聚烯烃可以在部分由所需产物的密度决定的温度下聚合。因此,例如,具有低于 0.92 g/cm³ 的聚乙烯树脂一般在 60-90℃ 的温度下聚合。具有 0.92-0.94 g/cm³ 的密度的聚乙烯树脂在 70-100℃ 的温度下聚合。具有超过 0.94g/cm³ 的密度的聚乙烯树脂在 80-115℃ 的温度下聚合。应该认识到,这些温度和密度是近似值,仅仅为了举例说明而给出。

[0085] 当在本发明的方法中使用流化床反应器时,本领域的技术人员能够容易地决定适当的压力和其它反应条件。流化床反应器一般在至多大约 1000psi (7MPa) 的压力下操作,通常在低于大约 350psi (2MPa) 的压力下操作。一般,流化床反应器在大约 150psi (1MPa) 以上的压力操作。如本领域公知的那样,在较高压力下操作有利于传热,因为压力的增加增加了气体的单位体积热容。

[0086] 一旦催化剂前体被活化,活化催化剂在其被钝化之前具有有限的使用寿命。如本领域那些技术人员已知的那样,活化催化剂的半衰期取决于许多因素,如催化剂前体和助催化剂的种类,杂质(例如水或氧)在反应容器内的存在,和其它因素。对于各特定情况,用于进行聚合反应的适当时间能够由本领域的技术人员来决定。

[0087] 本发明的催化剂和方法能够用来制备各种类型的聚烯烃,如聚乙烯,包括高密度聚乙烯(HDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)。LLDPE

树脂一般具有低于大约 0.94 g/cm^3 的密度，而 HDPE 一般具有超过大约 0.94 g/cm^3 的密度。HDPE 由具有高比例的乙烯和仅少量，一般至多大约 1.5mol% 的高级烯烃的原料制备。当在原料中的高级烯烃的含量增加时，更多的高级烯烃引入到聚烯烃中，这干扰了致密结晶区域的形成。因此，高级烯烃可以用来获得 LLDPE，因为高级烯烃降低了聚乙烯的密度。

[0088] 如本领域已知的那样，高级 α -烯烃的反应性往往低于乙烯，所以一般引入到聚合物中的摩尔分数低于它们在原料中的摩尔分数。此外，各催化剂以该催化剂所特有的比率引入了高级烯烃。催化剂组合物的该性能被称为“高级 α -烯烃引入性能”，通常通过测定在聚合方法，例如流化床反应器方法中所需的高级 α -烯烃（例如 1-丁烯，1-己烯或 1-辛烯）的量来测定，以生产出具有既定密度的乙烯和高级 α -烯烃的共聚物。用普通实验就可以测定由特定催化剂和高级烯烃生产所需密度的聚烯烃需要原料中的高级烯烃的含量为多高。

[0089] 如上所述，在单体原料中任选包括高级烯烃，以调节聚合物性能。因此，用本发明的催化剂和方法生产的聚乙烯包括聚乙烯均聚物，以及聚乙烯共聚物，其中术语“共聚物”包括三元共聚物和高聚物。用本发明的催化剂和方法制备的聚乙烯均聚物一般是 HDPE。聚乙烯共聚物和高聚物可以是 HDPE 或 LLDPE，取决于由原料引入的高级烯烃的量。聚乙烯共聚物的特定实例包括、但不限于乙烯/1-丁烯共聚物，乙烯/1-己烯共聚物，乙烯/4-甲基-1-戊烯共聚物，乙烯/1-丁烯/1-己烯三元共聚物，乙烯/丙烯/1-己烯三元共聚物和乙烯/丙烯/1-丁烯三元共聚物。

[0090] 本发明的催化剂优选具有高于大约 1000g 聚烯烃/g 催化剂的活性，使得不必在聚烯烃的进一步加工之前除去钝化催化剂（由活化催化剂获得）。因此，根据本发明制备的聚烯烃一般包括钝化催化剂。

实施例

[0091] 以下通过实施例来进一步举例说明本发明，这些实施例尤其描述了本发明的催化剂前体和催化剂的合成，以及本发明的催化剂体系在聚合反应中的用途和评价。这些实施例是非限制性的，不限制本发明的范围。

[0092]除非另有规定,在实施例中提供的所有百分率、份等按重量计。

实施例 1: 钛组分的制备

[0093]将已在 600℃和氮气流下煅烧 4 小时的 Davison 级 955 二氧化硅(6.00 g)投入到 Schlenk 烧瓶内。然后将异己烷(~100mL)加入到该烧瓶内,以及将烧瓶放置到油浴(55℃)中。在 55℃下将二丁基镁(DBM)(4.32mmol)加入到搅拌的二氧化硅淤浆中,再继续搅拌 1 小时。然后,在 55℃下添加 1-丁醇(4.10mmol),再将混合物搅拌 1 小时。最后,在 55℃下将 TiCl_4 (2.592mmol)加入到反应介质中,再继续搅拌 1 小时。通过在氮气流下蒸发来除去液相,以获得自由流动的粉末。

实施例 2: 催化剂前体的制备

[0094]将根据实施例 1 制备的粉料(2.00g)在异己烷(~50ml)中再制浆,再将淤浆加热到 50℃。通过让在庚烷(~1mL)中的三异丁基铝(0.80mmol)与 Cp_2ZrCl_2 (0.056mmol, 0.0164g)反应来制备 Zr 配合物。将 Zr 配合物在庚烷中的溶液加入到该淤浆中。

[0095]在将混合物在大约 50℃下搅拌大约 1 小时之后,通过在氮气流下蒸发除去液相,以获得自由流动的粉末。Ti 和 Zr 的重量百分率测得分别为 1.63 和 0.23。

实施例 3: 催化剂前体的制备

[0096]将根据实施例 1 制备的粉料(2.00g)在异己烷(~50ml)中再制浆,再将淤浆加热到 50℃。通过让在庚烷(~0.5mL)中的三乙基铝(0.80mmol)与在甲苯中的 Cp_2ZrCl_2 (0.108mmol, 0.0316g)反应来制备 Zr 配合物。将 Zr 配合物的溶液加入到该淤浆中。

[0097]在将混合物在大约 50℃下搅拌大约 1 小时之后,将在甲苯中的 MAO(3.0mmol)加入到该淤浆中。在将混合物在大约 50℃下搅拌另外大约 1 小时之后,通过在氮气流下蒸发来除去液相,以获得自由流动的粉末。Ti 和 Zr 的重量百分率测得分别为 1.53 和 0.42。

实施例 4-8: 聚合反应

[0098]在淤浆聚合反应中用双金属催化剂前体以及 TMA(三甲基铝)和 MMAO 的助催化剂混合物制备乙烯/1-己烯共聚物。以下给出实例。

[0099]在缓慢的氮气吹扫下,在 50℃下在装有磁力驱动叶轮搅拌器的 1.6L 不锈钢高压釜中加入庚烷(750ml)和 1-己烯(30mL),然后添加 TMA 和 MMAO。关闭反应器排气口,将搅拌速率增加到 1000rpm,再将温度上升到 95℃。用氢将内部压力升至 12psi(83kPa),然后引入乙烯,以保持 204-211psig(1.41-1.45MPa)的总压力。接下来,将温度降低到 85℃,将 20.0-30.0mg 的双金属催化剂前体引入到具有乙烯超压的反应器内,以及升高温度,保持在 95℃。聚合反应进行 1 小时,然后停止乙烯供应。将反应器冷却到环境温度,再收集聚乙烯。

[0100] 在表 1 中给出了使用实施例 2 和 3 的催化剂前体的淤浆聚合结果。

表 1

实施例	催化剂 前体	助催化剂混合物 TMA (mmol Al); MMAO (mmol Al)	生产率 (g/g·hr)	$I_{n.6}$ (g/10min)	XHMW
4	实施例 2	TMA (0); MMAO (2.4)	5110	3.7	0.93
5	实施例 2	TMA (1.2); MMAO (2.4)	6030	8.2	0.69
6	实施例 2	TMA (2.4); MMAO (2.4)	6890	18.7	0.59
7	实施例 3	TMA (0); MMAO (2.0)	3530	3.9	0.88
8	实施例 3	TMA (2.0); MMAO (2.0)	7010	26.6	0.59

[0101] X_{HMW} 是根据 GPC 数据的消卷积 (deconvolution) 估算的 HMW 聚合物组分的重量分数。在图 1-5 中分别示出了实施例 4-8 的聚合物的 GPC 色层谱。

[0102] 淤浆数据显示,在既定 MMAO 载量 (2.4 或 2.0mmol) 下将在助催化剂混合物中的 TMA 的量从 0-1.2 增加到 2.0-2.4mmol,获得了具有更高流动指数和更低 X_{HMW} 的树脂,这指示 Zr 效率增高。在表 2 中示出了表 1 的催化剂体系的 Zr 和 Ti 效率的计算值。该效率以 kg 聚乙烯/g 金属 (Zr 或 Ti) 的单位给出。

表 2

实施例	催化剂 前体	助催化剂混合物 TMA (mmol Al); MMAO (mmol Al)	Zr 效率 (kg PE/g Zr)	Ti 效率 (kg PE/g Ti)
4	实施例 2	TMA (0); MMAO (2.4)	155.5	291.6
5	实施例 2	TMA (1.2); MMAO (2.4)	812.7	255.3
6	实施例 2	TMA (2.4); MMAO (2.4)	1228.2	249.4
7	实施例 3	TMA (0); MMAO (2.0)	100.9	203.1
8	实施例 3	TMA (2.0); MMAO (2.0)	684.6	270.4

[0103] Zr 效率高度依赖于在助催化剂混合物中的 TMA 加量, 而 Ti 效率保持在 200 - 300kg PE/g 范围内, 不论是否存在 TMA。使用单独的 MMAO 作为助催化剂获得了低于 200kg PE/g Zr 的 Zr 效率, 但对于 TMA 和 MMAO 的助催化剂混合物, Zr 效力增加了 500% 以上。

实施例 9: 在流化床中的聚合

[0104] 用实施例 3 的催化剂前体在流化床反应器中制备树脂样品。工艺条件和树脂特性在表 3 中给出。

表 3

加工条件	
乙烯分压, psi (kPa)	154 (1060)
异戊烷分压, psi (kPa)	29.6, (204)
1-己烯/乙烯摩尔比 (气相)	0.0076
H ₂ /乙烯摩尔比 (气相)	0.0221
床温度, °C	85.0
MMAO, ppm	90
TMA, ppm	152
总生产率, kg PE/kg 催化剂	7688
Zr 效率, kg PE/g Zr	787
Ti 效率, kg PE/g Ti	286
树脂特性	
流动指数 (I _{21.6}) g/10 min	13.9
MFR (I _{21.6} /I _{2.16})	110
密度, g/cm ³	0.952

[0105] 虽然结合某些优选实施方案描述了本发明，使得可以更完全理解本发明的各个方面，但目的不是将本发明限制于这些特定实施方案。相反，本发明覆盖了可以包括在如由所附权利要求书所定义的本发明范围内的所有替代方案，改变和同等物。

[106] 本文引用的所有专利、试验工序和其它文件（包括现有技术文件）以这种公开与本发明一致的程度和以其中这种引入被允许的所有权限全面引入作参照。

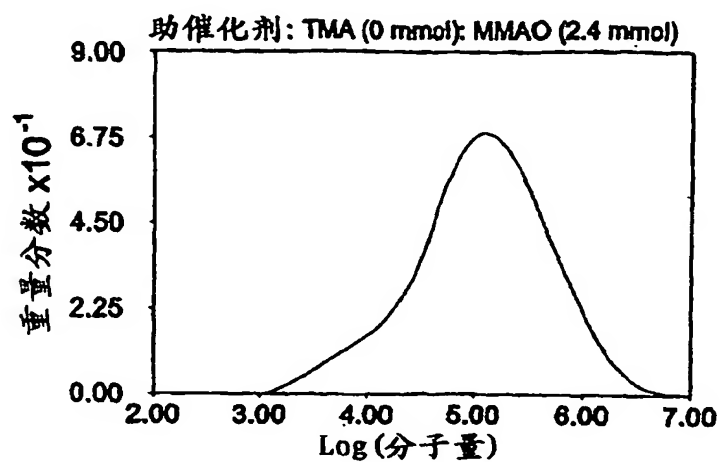


图1

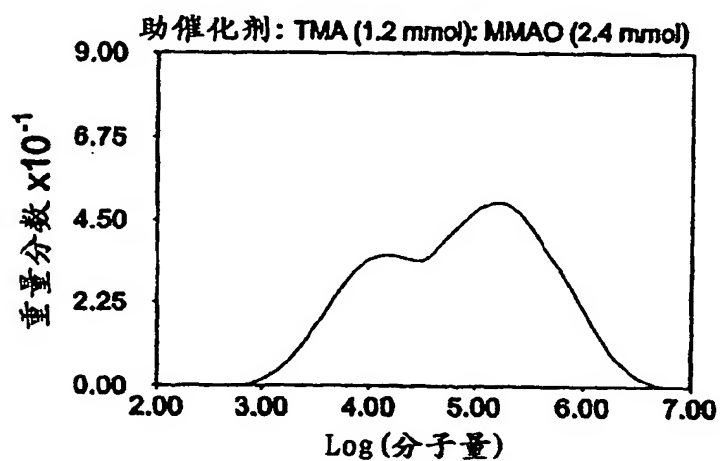


图2

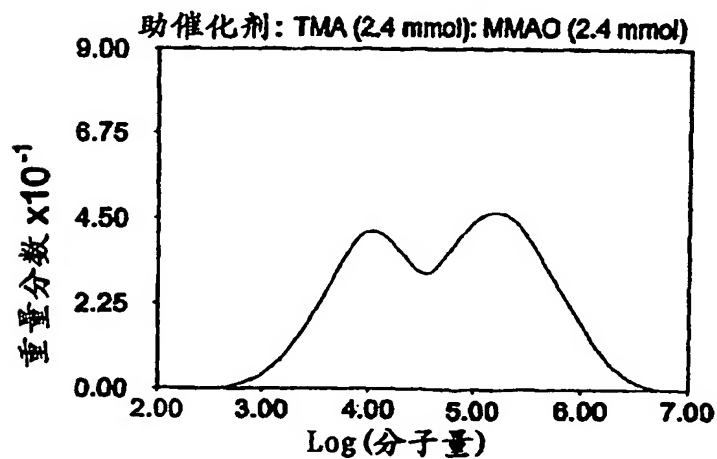


图3

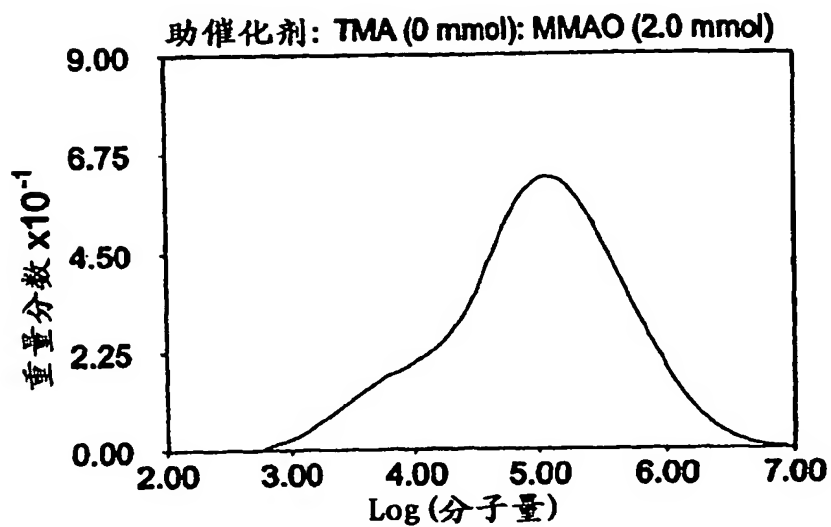


图 4

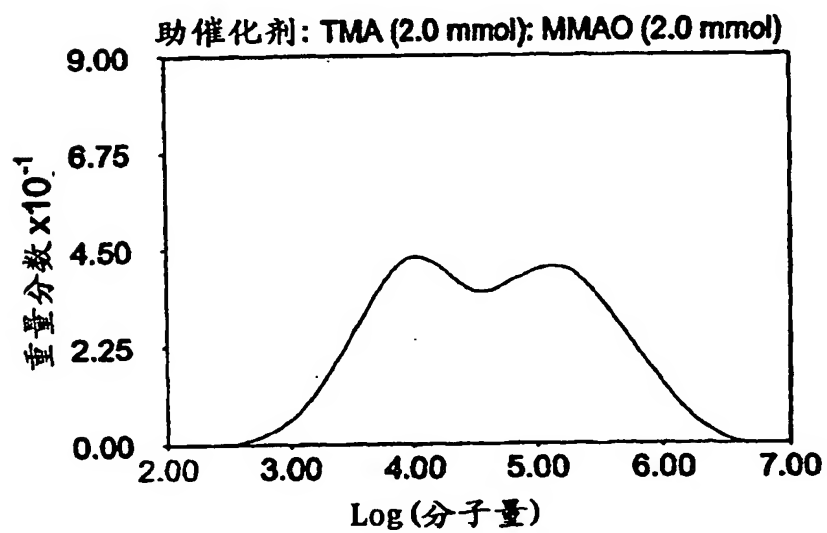


图 5